



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 641 380 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
08.12.1999 Patentblatt 1999/49

(51) Int. Cl. 6: C11D 11/04

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP93/01151

(21) Anmeldenummer: 93909942.0

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 93/23520 (25.11.1993 Gazette 1993/28)

(22) Anmeldetag: 11.05.1993

### (54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ANIONTENSIDHALTIGER WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

PROCESS FOR PRODUCING ANIONIC TENSIDE-CONTAINING WASHING AND CLEANING  
AGENTS

PROCEDE DE FABRICATION DE PRODUITS DETERGENTS ET NETTOYANTS RENFERMANT  
DES AGENTS TENSIOACTIFS ANIONIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 20.05.1992 DE 4216629

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.03.1995 Patentblatt 1995/10

(73) Patentinhaber: HENKEL-ECOLAB GmbH & CO.  
OHG  
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder: WILMS, Elmer  
D-41541 Dormagen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 352 135 WO-A-90/01536  
WO-A-90/04629

- G.JAKOBI and A.LÖHR: "Detergents and Textile Washing", VCH PUBLISHER, page 106
- A.S.DAVIDSOHN and B.MILWIDSKY: "Synthetic Detergents", LONGMAN SCIENTIFIC & TECHNICAL, pp.202-210

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 641 380 B1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aniontensidhaltigen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie aniontensidhaltige und notensidhaltige Wasch- und Reinigungsmittel.

[0002] Bei der Herstellung synthetischer Tenside werden die Tenside häufig in ihrer Säureform erhalten; diese freien Säuren werden dann in wäßriger Lösung mit wäßrigen Neutralisationsmitteln oder trockenen Neutralisationsmitteln in ihre waschaktiven Salze überführt. Die wäßrige Neutralisation besitzt den Nachteil, daß entweder die Mischungen im allgemeinen erst getrocknet werden müssen, um sie in festen Wasch- und Reinigungsmitteln, die durch Granulierung erhalten werden, einsetzen zu können oder die fertigen Granulate getrocknet werden müssen. In jüngerer Zeit wurde daher wiederholt vorgeschlagen, die Tenside in ihrer Säureform durch eine nahezu wasserfreie Neutralisation, durch den Einsatz fester alkalischer Verbindungen, insbesondere durch Natriumcarbonat, in ihre waschaktive Form zu überführen. Dabei entsteht jedoch eine starke Wärmetönung, die zu Verfärbungen des Tensids, zu einer unerwünschten Erweichung der Mischung und dadurch zu Verklebungen und Verbackungen führen kann. Deshalb schlägt die deutsche Patentanmeldung DE 22 03 552 vor, daß während der Zugabe der Säure zu einem Überschuß eines gepulverten Neutralisationsmittels und der anschließenden Granulierung in einem Mischer ein Gas durch die Mischung geblasen wird, das zumindest einen Teil des durch die Neutralisation entstandenen Wassers aus der Reaktionszone transportiert.

[0003] Die europäische Patentanmeldung EP 352 135 schlägt hingegen ein Verfahren vor, wobei die Aniontenside in ihrer Säureform in einem Mischer mit einem alkalischen Feststoff, der im Überschuß vorliegt, neutralisiert werden, wobei der alkalische Feststoff in dem Mischer vorgelegt und das Aniontensid in Säureform langsam zugegeben wird. Während der Neutralisationsreaktion soll die Temperatur 55 °C nicht überschreiten. Die Wärmetönung der Neutralisationsreaktion ist jedoch in einigen Fällen so stark, daß eine normale Kühlung des Reaktormantels mit Wasser nicht ausreicht, sondern daß der Mantel mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muß, um eine Agglomeration und eine Klumpenbildung zu verhindern.

[0004] Im Buch von G. Jacobi und A. Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag (1987) werden auf Seite 106 verschiedene aniontensidhaltige pulverförmige Waschmittel beschrieben, die nach herkömmlichen Verfahren herstellbar sind. Im Buch von A. S. Davisohn und B. Milwidsky "Synthetic Detergents", Longman Scientific & Technical (1987) wird auf den Seiten 200 - 202 als eines der möglichen Herstellverfahren für Waschmittel die Granulation unter Zusatz flüssiger Tensidlösungen zur Mischung fester Bestandteile beschrieben. Ein spezifisches Beispiel betrifft ein solches Verfahren unter Zusatz einer wäßrigen Lösung von ABS-Na. Über die Pumpfähigkeit von Aniontensidlösungen bei niedrigen Temperaturen wird nichts ausgesagt.

[0005] Es bestand die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zu entwickeln, das die genannten Nachteile nicht aufweist.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel durch Granulierung in einem Mischer, wobei in dem Mischer ein Feststoff vorgelegt wird, gekennzeichnet durch

(a) separates Herstellen einer aniontensidhaltigen Mischung, welche bis mindestens 20 °C fließ- und pumpfähig ist, durch teilweise Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium,

(b) Zugabe dieser aniontensidhaltigen Mischung zu einem in einem Mischer vorgelegten Feststoff oder einer Feststoffmischung und

(c) Granulierung der Bestandteile zu einem schütt- und rieselfähigen Granulat,

wobei im Schritt (a) ein anorganisches oder organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird und der vorgelegte Feststoff im Schritt (b) ein basisch wirkender Feststoff ist bzw. die Feststoffmischung im Schritt (b) einen oder mehrere basisch wirkende Feststoffe enthält und der basisch wirkende Feststoff bzw. die basisch wirkenden Feststoffe mindestens in den Mengen vorliegen, daß eine vollständige Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform gewährleistet ist.

[0007] Die Herstellung der aniontensidhaltigen Mischung, welche die Teilneutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform umfaßt, kann in üblichen Mixern oder Rührkesseln erfolgen. Als organisches Neutralisationsmedium kommen im Prinzip alle basisch wirkenden organischen Substanzen, die vorzugsweise übliche Bestandteile fester oder flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel sind, in Betracht. Mit Vorteil werden dabei flüssige organische Neutralisationsmedien eingesetzt. Dabei kann das Neutralisationsmedium vorgelegt und das Aniontensid in Säureform bzw. die Aniontenside in Säureform hinzugegeben werden oder umgekehrt. Bevorzugte flüssige organische Neutralisationsmedien sind Amine, insbesondere Dimethylamin sowie Mono-, Di- und Triethanolamin.

[0008] Als Aniontenside kommen die bekannten Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen in Betracht. Insbesondere ist der Einsatz von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kettenlängen in Form ihrer Gemische und/oder der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren gesättigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren

bevorzugt. Mit besonderem Vorteil können auch Mischungen der genannten Fettsäuren und  $\alpha$ -Sulfettsäuren mit weiteren Sulfonsäuren oder Alkylschwefelsäuren, beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren und Fettsäurealkylschwefelsäuren, eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis zwischen dem vorgelegten, flüssigen und organischen Neutralisationsmedium und den Aniontensiden in ihrer Säureform ist in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Aniontenside in ihrer Säureform vorzugsweise so zu bestimmen, daß nach der Neutralisation eine Flüssigphase erhalten wird, die noch zwischen 5 und 20 °C, insbesondere zwischen 8 und 15 °C fließ- und pumpfähig ist. Die Fließ- und Pumpfähigkeit derartiger Mischungen ist normalerweise in einem Viskositätsbereich der Mischung bei 1 bis 200 000 mPas (20 °C) gewährleistet.

[0009] in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der aniontensidhaltigen Mischung im Schritt (a) zunächst eine Mischung aus ethoxylierten Niotensiden und Aniontensiden in ihrer Säureform hergestellt, wobei vorzugsweise die ethoxylierten Niotenside vorgelegt und die Aniontenside in Säureform hinzugegeben werden.

[0010] Die ethoxylierten Niotenside leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ab, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methyverzweigt sein kann, bzw. lineare und methyverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch lineare Reste aus Alkoholen natürlichen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, wie z. B. Kokos-, Talgfett oder Oleylalkohol. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (Narrow range ethoxylates, NRE) auf. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 Ethylenoxidgruppen aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_9$ - $C_{11}$ -Oxoalkohol mit 7 EO,  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Oxoalkohol mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO und insbesondere  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen wie Mischungen aus  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkohol mit 5 EO.

[0011] Als Aniontenside in ihrer Säureform eignen sich die bereits obengenannten Fettsäuren und Sulfettsäuren sowie weitere Sulfonsäuren und Alkylschwefelsäuren. Als Aniontenside in ihrer Säureform vom Sulfonsäuretyp kommen Alkylbenzolsulfonsäuren ( $C_9$ - $C_{15}$ -Alkyl), Olefinsulfonsäuren, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonsäuren sowie die Sulfonsäuren, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Monoolenfinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonsäuren, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung und Sulfoxidation und durch eine anschließende Hydrolyse bzw. durch Bisulfidaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von  $\alpha$ -Sulfettsäuren, z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Geeignete Alkylschwefelsäuren sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $C_{16}$ - $C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_8$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Insbesondere ist es bevorzugt, mindestens zwei der genannten Aniontenside in ihrer Säureform, beispielsweise Fettsäure und Alkylbenzolsulfonsäure oder Fettsäure und Sulfettsäuren von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Sulfettsäurealkylester gesättigter und/oder ungesättigter Fettsäuren, einzusetzen. Dabei ist es von besonderem Vorteil, wenn zunächst die Fettsäuren zu dem vorgelegten ethoxylierten Niotensid und anschließend die weiteren sulfurierten Aniontenside in ihrer Säureform hinzugegeben werden.

[0012] Diese Mischung aus Aniontensid in Säureform und ethoxylierten Niotensiden kann in einem breiten Gewichtsverhältnis, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis Aniontensid in Säureform zu ethoxyliertem Niotensid von 1 : 0,5 bis 1 : 30, insbesondere bis 1 : 20, hergestellt werden.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch teilweise Neutralisation einer Mischung aus einem oder mehreren Aniontensiden in Säureform und ethoxylierten Niotensiden mit einem festen oder flüssigen, basisch wirkenden Neutralisationsmedium hergestellt. Dabei ist der Einsatz eines anorganischen Neutralisationsmediums bevorzugt.

[0014] Insbesondere ist bei der teilweisen Neutralisation ein Verfahren bevorzugt, bei dem im Schritt (a) eine aniontensidhaltige Mischung hergestellt wird, die 80 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Aniontensid in Säureform und 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf die Menge des ursprünglich eingesetzten Aniontensids in Säureform, enthält, wobei die aniontensidhaltige Mischung bei Temperaturen zwischen 5 und 20 °C, insbesondere zwischen 8 und 15 °C, noch fließ- und pumpfähig ist.

[0015] Das vorzugsweise anorganische Neutralisationsmedium kann in fester Form oder in Form einer wäßrigen Lösung zu der Mischung hinzugegeben werden. Vorzugsweise wird als anorganisches Neutralisationsmedium festes Natriumhydroxid oder eine wäßrige Natriumhydroxidlösung, insbesondere eine konzentrierte, 40 bis 50 Gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung eingesetzt. Der maximal einsetzbare Wassergehalt ist dabei abhängig von der Art und der Menge des eingesetzten Niotensids. Der Wassergehalt soll auf jeden Fall so niedrig sein, daß im Schritt (a) keine

Gelierung auftritt.

**[0016]** Auch die nach dieser bevorzugten Ausführungsform hergestellten aniontensidhaltigen Mischungen sind vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 5 und 20 °C, insbesondere zwischen 8 und 15 °C, fließ- und pumpfähig.

**[0017]** Falls gewünscht, kann die aniontensidhaltige Mischung zusätzliche Feststoffe, die vorzugsweise vor der Teilneutralisation hinzugegeben werden, und/oder weitere Flüssigkomponenten, die vor und nach der Teilneutralisation hinzugegeben werden, enthalten. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der aniontensidhaltigen Mischung sind beispielsweise optische Aufheller, Duftstoffe sowie weitere Kleinkomponenten, die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

**[0018]** Falls gewünscht oder zur Einstellung der Fließ- und Pumpfähigkeit erforderlich, kann die aniontensidhaltige Mischung zuzugabe von flüssigen Bestandteilen, die übliche Bestandteile von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln sind, enthalten. Dabei kommen vor allem niedere, vorzugsweise monofunktionelle oder multifunktionelle  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole wie Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin oder Mischungen aus diesen, aber auch Alkylenglykolmoncarboxylether und Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse von vorzugsweise 200 bis 2000 und insbesondere von 200 bis 600 in Betracht.

**[0019]** Die separat hergestellte aniontensidhaltige Mischung wird nun im Schritt (b) in einen handelsüblichen Mischer, beispielsweise in einen Löffel-Mischer oder einen Drais-Mischer, gegeben, in dem ein Feststoff oder eine Feststoffmischung vorgelegt wurde. Dabei erfolgt die Zugabe der aniontensidhaltigen Mischung zur optimalen Verteilung vorzugsweise über Düsen. Die Zugabe kann aber auch manuell, durch Schütten erfolgen.

**[0020]** Es können dabei sprühgetrocknete Pulver, granuliert oder agglomerierte Partikel, aber auch Pulver eingesetzt werden, die durch einfaches Vermischen der einzelnen Pulverbestandteile erhalten werden. Wegen der teilweise Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform im Schritt (a) ist es jedoch erforderlich, daß der im Schritt (b) vorgelegte Feststoff basisch wirkend ist bzw. die Feststoffmischung mindestens einen basisch wirkenden Feststoff enthält.

**[0021]** Der im Mischer vorgelegte Feststoff oder die Feststoffmischung besteht vorzugsweise mindestens aus einem alkalischen anorganischen Salz aus der Gruppe Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $M_2O:SiO_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,0, wobei M vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet. Dabei werden die alkalischen Salze in einer Menge vorgelegt, die größer ist als die zur Neutralisation der gegebenenfalls noch vorhandenen Aniontenside in ihrer Säureform erforderlichen Menge. Bevorzugt ist der Einsatz der Natriumsalze der anorganischen Feststoffe, insbesondere der Einsatz von Natriumcarbonat oder einer Mischung aus Natriumcarbonat und Natriummetasilikat und/oder Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O : SiO_2$  von 1 : 1,9 bis 1 : 3,5.

**[0022]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei im Schritt (b) eine Feststoffmischung vorgelegt, wobei die Mischung Alkalicarbonat oder eine Mischung aus Alkalicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3,5 und gegebenenfalls mindestens einem weiteren Feststoff, beispielsweise aus der Gruppe der Buildersubstanzen wie Phosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphat, und Zeolith, vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität, oder beispielsweise Sulfat, vorzugsweise aber solche Feststoffe enthält, die auch bei der Zugabe einer im Schritt (a) erhaltenen teilneutralisierten aniontensidhaltigen Mischung keine chemische Veränderung erfahren. Zu der letzteren Gruppe gehören auch einige übliche feste organische Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise Vergrauungsinhibitoren wie anionische und/oder nichtionische Cellulose-Derivate, insbesondere Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Methylcellulose (MC), und Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Schauminhibitoren wie Silikone oder Paraffinöle auf granularen Trägern und Fettalkylphosphorsäureestern.

**[0023]** Insbesondere ist der Einsatz einer alkalischen Feststoffmischung im Schritt (b) bevorzugt, die 20 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Natriumcarbonat, 30 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 40 Gew.-% wasserhaltiges oder wasserfreies Natriummetasilikat und 25 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Natriumtripolyphosphat und/oder Zeolith, jeweils bezogen auf die Feststoffmischung, enthält.

**[0024]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nur ein Teil und vorteilhafterweise nur ein Teil der obengenannten Feststoffmischung, etwa 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 60 Gew.-% der insgesamt vorhandenen Feststoffe im Schritt (b) vorgelegt.

**[0025]** Der Rest der Feststoffe wird erst im Anschluß an die Zugabe der aniontensidhaltigen Mischung und nach der vollständigen Neutralisation der gegebenenfalls noch vorhandenen Aniontenside in ihrer Säureform vorzugsweise portionsweise im Schritt (c) hinzugegeben. Insbesondere ist es bevorzugt, das durch Granulierung der Bestandteile erhaltene schütt- und rieselfähige, nicht zu Verklumpungen und Verklebungen des Granulats aufreithen. Gleichzeitig kann durch die geeignete Wahl an organischen flüssigen Bestandteilen der Gehalt an Wasser in der aniontensidhaltigen Mischung so niedrig gehalten werden, daß nach der Granulierung kein abschließender Trocknungsschritt erforderlich ist.

**[0026]** Die separate Herstellung der aniontensidhaltigen Mischung bietet den Vorteil, daß ein Teil der durch die Neutralisation hervorgerufenen Wärmeentwicklung im Schritt (a) entsteht, so daß die Wärmetönung im Schritt (b) geringer ist, wodurch Temperaturen oberhalb 40 °C, insbesondere oberhalb 50 °C, im Mischer vermieden werden. Dadurch kann sichergestellt werden, daß keine Verklumpungen und Verklebungen des Granulats auftreten. Gleichzeitig kann durch die geeignete Wahl an organischen flüssigen Bestandteilen der Gehalt an Wasser in der aniontensidhaltigen Mischung so niedrig gehalten werden, daß nach der Granulierung kein abschließender Trocknungsschritt erforderlich ist.

[0027] Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate sind schütt- und rieselfähig, nicht klebend, nahezu staubfrei und können mit flüssigen bis pastösen oder öligen Bestandteilen beaufschlagt werden.

[0028] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Granulate mit nichtionischen Tensiden, vorzugsweise mit den obengenannten nichtionischen Tensiden beaufschlagt.

[0029] Herkömmliche Granulate des Standes der Technik können nicht oder nicht solort mit der Menge an Niotensiden beaufschlagt werden, welche der theoretischen Aufnahmekapazität der Granulate entspricht. Sie verklumpen und verkleben bereits bei einer geringeren Menge und sind dann nicht mehr verarbeitbar. In einigen Fällen reicht eine gewisse Reifezeit aus, um die Verarbeitbarkeit der Granulate wiederherzustellen und gegebenenfalls sogar weitere Mengen an Niotensiden aufzubringen, bis die theoretische Aufnahmekapazität der Granulate erreicht ist.

[0030] Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Granulate direkt mit der Menge an Niotensiden beaufschlagt werden können, welche der theoretischen Aufnahmekapazität der Granulate entspricht, wobei die Verarbeitbarkeit der Granulate nicht beeinträchtigt wird.

[0031] Die granularen Wasch- und Reinigungsmittel, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, enthalten vorzugsweise bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie 50 bis 80 Gew.-% der in den Schritten (b) und (c) vorgelegten oder hinzugegebenen Feststoffe wie Natriumcarbonat, Natriumdisilikat und/oder Natriummetasilikat, Tripolyphosphat und/oder Zeolith und gegebenenfalls weitere Feststoffe wie Carboxymethylcellulose und Fettsäurephosphorsäureester. Dabei enthalten Waschmittel, die in gewerblichen Wäschereien eingesetzt werden, vorzugsweise bis 30 Gew.-% und insbesondere 0 bis 25 Gew.-% Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz. Der Anteil der ethoxylierten Niotenside im fertigen Granulat beträgt etwa bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 18 Gew.-% und insbesondere mehr als 10 Gew.-%. Der Anteil der übrigen Bestandteile einschließlich des nicht chemisch gebundenen Wassers beträgt vorzugsweise maximal 5 Gew.-%, insbesondere 0 bis 3 Gew.-%. Falls gewünscht, können dem Granulat weitere Komponenten, beispielsweise Bleichmittel, Bleichaktivator oder Enzyme vorzugsweise in granularer Form zugemischt werden. Das Schüttgewicht der Granulate liegt in bekannter Weise in Abhängigkeit des eingesetzten Mischers und Granulators und der Betriebsbedingungen des Mischers und Granulators im allgemeinen zwischen 400 und 1300 g/l, vorzugsweise zwischen 450 und 1100 g/l.

## Beispiele

### 1. Beispiel: Herstellung der anionensidhaltigen Mischungen

#### [0032]

a) In einem 300-l-Rührkessel wurden 208 kg Isotridecylalkohol mit 8 EO vorgelegt. Nacheinander wurden hierzu 20 kg  $C_{12}-C_{18}$ -Fettsäure und 57 kg  $C_{12}$ -Alkylbenzolsulfonsäure unter Rühren hinzugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3,5 kg Natriumhydroxidplättchen. Dies führte zu einer 34 %igen Neutralisation der Anionenside in ihrer Säureform.

b) Es wurde eine Mischung wie unter a) angegeben hergestellt, jedoch mit 7 kg einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Natronlauge anstelle des festen Hydroxids.

### 2. Beispiel: Herstellung der staubfreien Granulate

[0033] In einem 1500-l-Pflugscharmischer der Firma Lödige wurden 105 kg Natriumcarbonat, 215 kg Natriummetasilikat (wasserfrei), 6,5 kg Carboxymethylcellulose und 10 kg  $C_{12}-C_{18}$ -Fettsäurephosphorsäureester vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 72 kg der gemäß Beispiel 1 a) bzw. 72 kg der gemäß Beispiel 1 b) hergestellten anionensidhaltigen Mischung hinzugegeben und 3 Minuten bis zur vollständigen Neutralisation der Anionenside in ihrer Säureform gemischt. Dabei stieg die Temperatur nicht über 36 °C. Dann erfolgte die Zugabe von weiteren 60 kg Natriumcarbonat in 2 Portionen und abschließend die Zugabe von 182 kg Natriumtripolyphosphat. Es wurde solange granuliert, bis ein schütt- und rieselfähiges, nicht klebendes und staubfreies Produkt erhalten wurde. Das Schüttgewicht der Granulate 2 a) und 2 b) betrug jeweils etwa 915 g/l.

[0034] Korngrößenverteilung (Siebanalyse) des Granulats 2 a) in Gew.-% (die Verteilungen für das Granulat 2 b) unterschied sich nicht wesentlich hiervon):

> 1,8 mm	> 0,8 mm	> 0,4 mm	> 0,2 mm	> 0,1 mm	< 0,1 mm
2,5	41,7	35,8	14,1	5,9	---

[0035] Der Anteil der Granulate mit einer Korngröße kleiner als 0,1 mm (Staubanteil) betrug 0 %.

## 3 Beispiel: Beaufschlagung mit Niotensiden

[0036] Das Granulat 2 a) wurde mit 30 kg C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäurealkohol mit 5 EO beaufschlagt. Es wurde ein staufreies und nicht klebendes Granulat erhalten, das ein einheitlicheres Kornspektrum aufwies als das Granulat 2 a).

[0037] Korngrößenverteilung (Siebanalyse) in Gew.-% :

> 1,6 mm	> 0,8 mm	> 0,4 mm	> 0,2 mm	> 0,1 mm	< 0,1 mm
3,4	42,6	39,2	14,3	0,5	---

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- und Reinigungsmittel durch Granulierung in einem Mischer, wobei in dem Mischer ein Feststoff vorgelegt wird, gekennzeichnet durch

(a) separates Herstellen einer aniontensidhaltigen Mischung, welche bis mindestens 20 °C fließ- und pumpfähig ist, durch teilweise Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem basisch wirkenden, anorganischen oder organischen Neutralisationsmedium,

(b) Zugabe dieser aniontensidhaltigen Mischung zu einem in einem Mischer vorgelegten Feststoff oder einer Feststoffmischung und

(c) Granulierung der Bestandteile zu einem schütt- und rieselfähigen Granulat,

wobei im Schritt (a) ein anorganisches oder organisches Neutralisationsmedium eingesetzt wird und der vorgelegte Feststoff im Schritt (b) ein basisch wirkender Feststoff ist bzw. die Feststoffmischung im Schritt (b) einen oder mehrere basisch wirkende Feststoffe enthält und der basisch wirkende Feststoff bzw. die basisch wirkenden Feststoffe mindestens in den Mengen vorliegen, daß eine vollständige Neutralisation der Aniontenside in ihrer Säureform gewährleistet ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch Neutralisation eines oder mehrerer Aniontenside in ihrer Säureform mit einem flüssigen, basisch wirkenden organischen Neutralisationsmedium, vorzugsweise einem Amin, insbesondere Dimethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin oder Mischungen aus diesen, hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch die Neutralisation eines natürlichen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuregemisches mit Monoethanolamin oder Triethanolamin hergestellt wird, wobei das Mischungsverhältnis Aniontensid in Säureform : Mono- bzw. Triethanolamin so zu bestimmen ist, daß nach der Neutralisation des Aniontensids in seiner Säureform eine Flüssigphase erhalten wird, die noch zwischen 5 und 20 °C, vorzugsweise zwischen 8 und 15 °C fließ- und pumpfähig ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der aniontensidhaltigen Mischung im Schritt (a) zunächst eine Mischung aus ethoxylierten Niotensiden und Aniontensiden in ihrer Säureform hergestellt wird, wobei vorzugsweise die ethoxylierten Niotenside vorgelegt und die Aniontenside in ihrer Säureform hinzugegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus Aniontensiden in ihrer Säureform und den ethoxylierten Niotensiden in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 30, vorzugsweise bis 1 : 20, hergestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aniontensidhaltige Mischung im Schritt (a) durch teilweise Neutralisation einer Mischung aus einem oder mehreren Aniontensiden in Säureform und ethoxylierten Niotensiden mit einem festen oder flüssigen, basisch wirkenden, anorganischen Neutralisationsmedium hergestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt (a) eine aniontensidhaltige Mischung hergestellt wird, die 60 bis 95 Gew.-% Aniontensid in Säureform und 5 bis 40 Gew.-% Aniontensid, jeweils bezogen auf die Menge des ursprünglich eingesetzten Aniontensids in Säureform, enthält, wobei die aniontensidhaltige Mischung bei Temperaturen zwischen 5 und 20 °C, vorzugsweise zwischen 8 und 15 °C fließ- und pumpfähig ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Neutralisationsmedium festes Natriumhydroxid oder eine wäßrige Natriumhydroxidlösung, vorzugsweise eine konzentrierte wäßrige Natriumhydroxidlösung eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoff oder als Bestandteil der Feststoffmischung im Schritt (b) mindestens ein alkalisches anorganisches Salz aus der Gruppe Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis  $M_2O$  zu  $SiO_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,0 eingesetzt wird, wobei M vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt (b) eine anorganische Feststoffmischung vorgelegt wird, wobei die Mischung Alkalicarbonat oder eine Mischung aus Alkalicarbonat und Alkalisilikat mit einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 3,5 und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Feststoff, beispielsweise einen Feststoff aus der Gruppe der Buildersubstanzen, wie Phosphate, vorzugsweise Natriumtripolyphosphate, und Zeolith, oder Sulfat, vorzugsweise solche Feststoffe enthält, die bei der Zugabe einer im Schritt (a) erhaltenen teilneutralisierten anionensidhaltigen Mischung keine chemische Veränderung erfahren.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß nur ein Teil, etwa 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 35 bis 60 Gew.-% der insgesamt vorhandenen Feststoffe im Schritt (b) vorgelegt wird und der Rest der Feststoffe nach der vollständigen Neutralisation der im Schritt (b) noch vorhandenen Anionenside in ihrer Säureform im Schritt (c) vorzugsweise portionsweise hinzugegeben wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat mit Niotensiden beaufschlagt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat mit der Menge an Niotensiden beaufschlagt wird, welche der theoretischen Aufnahmekapazität der Granulate entspricht, wobei die Verarbeitbarkeit der Granulate nicht beeinträchtigt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt wird, das bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie 50 bis 80 Gew.-% der in den Schritten b) und c) vorgelegten oder hinzugegebenen Feststoffe enthält, wobei der Anteil der ethoxylierten Niotenside etwa bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 18 Gew.-% und insbesondere mehr als 10 Gew.-% beträgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt wird, das bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% Zeolith, bezogen auf wasserfreie Substanz, enthält.

#### 40 Claims

1. A process for the production of detergents containing anionic surfactants by granulation in a mixer, a solid being initially introduced into the mixer, characterized by
- (a) separate preparation of a mixture containing anionic surfactants, which is flowable and pumpable up to at least 20°C, by partial neutralization of one or more anionic surfactants in their acid form with a basic inorganic or organic neutralization medium,
- (b) addition of the mixture containing anionic surfactants to a solid or solid mixture previously introduced into a mixer and
- (c) granulation of the constituents to form pourable and free-flowing granules,
- an inorganic or organic neutralization medium being used in step (a) and the solid initially introduced in step (b) being a basic solid or the solid mixture in step (b) containing one or more basic solids and the basic solid or basic solids being present in at least such quantities that complete neutralization of the anionic surfactants in their acid form is guaranteed.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the mixture containing anionic surfactants is prepared in step (a) by neutralization of one or more anionic surfactants in their acid form with a liquid, basic organic neutral-

ization medium, preferably an amine, more particularly dimethylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine or mixtures thereof.

3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the mixture containing anionic surfactants is prepared in step (a) by the neutralization of a natural  $C_{8-18}$  fatty acid mixture with monoethanolamine or triethanolamine, the mixing ratio of anionic surfactant in acid form to mono- or triethanolamine having to be determined in such a way that a liquid phase which is still flowable and pumpable between 5 and 20°C and preferably between 8 and 15°C is obtained after neutralization of the anionic surfactant in its acid form.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that, in the preparation of the mixture containing anionic surfactants in step (a), a mixture of ethoxylated nonionic surfactants and anionic surfactants in their acid form is initially prepared, the ethoxylated nonionic surfactants preferably being introduced first and the anionic surfactants in their acid form being added thereafter.
5. A process as claimed in claim 4, characterized in that the mixture of anionic surfactants in their acid form and the ethoxylated nonionic surfactants is prepared in a ratio by weight of 1:0.5 to 1:30 and preferably in a ratio by weight of up to 1:20.
6. A process as claimed in claim 4 or 5, characterized in that the mixture containing anionic surfactants is prepared in step (a) by partial neutralization of a mixture of one or more anionic surfactants in acid form and ethoxylated nonionic surfactants with a solid or liquid, basic inorganic neutralization medium.
7. A process as claimed in claim 6, characterized in that a mixture containing anionic surfactants, i.e. 60 to 95% by weight of anionic surfactant in acid form and 5 to 40% by weight of anionic surfactant, based on the quantity of the anionic surfactant in acid form originally used, is prepared in step (a), the mixture containing anionic surfactants being flowable and pumpable at temperatures of 5 to 20°C and preferably at temperatures of 8 to 15°C.
8. A process as claimed in claim 6 or 7, characterized in that solid sodium hydroxide or an aqueous sodium hydroxide solution, preferably a concentrated aqueous sodium hydroxide solution, is used as the inorganic neutralization medium.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that at least one alkaline inorganic salt from the group consisting of alkali metal carbonate, alkali metal bicarbonate and alkali metal silicate with a molar ratio of  $M_2O$  to  $SiO_2$  (M is preferably sodium or potassium) of 1:1 to 1:4.0 is used as the solid or as part of the solid mixture in step (b).
10. A process as claimed in claim 9, characterized in that an inorganic solid mixture is initially introduced in step (b), the mixture containing alkali metal carbonate or a mixture of alkali metal carbonate and alkali metal silicate in a molar ratio of 1:1 to 1:3.5 and optionally at least one other solid, for example a solid from the group of builders, such as phosphates, preferably sodium triphosphates, and zeolite, or sulfate, preferably solids of the type which do not undergo any chemical change after the addition of a partly neutralized mixture containing anionic surfactants obtained in step (a).
11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that only part, i.e. around 30 to 70% by weight and preferably around 35 to 60% by weight, of the total solids present is initially introduced in step (b), the remainder of the solids being added, preferably in portions, in step (c) after the complete neutralization of the anionic surfactants in acid form still present in step (b).
12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that the granules are impregnated with nonionic surfactants.
13. A process as claimed in claim 12, characterized in that the granules are impregnated with the quantity of nonionic surfactants corresponding to the theoretical absorption capacity of the granules without any adverse effect on the processability of the granules.
14. A process claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that a detergent is produced which contains up to 30% by weight and preferably 10 to 25% by weight of anionic and nonionic surfactants and 50 to 80% by weight of the solids initially introduced or added in steps b) and c), the percentage content of ethoxylated nonionic surfactants



being up to about 20% by weight, preferably 5 to 18% by weight and, more preferably, above 10% by weight.

15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that a detergent containing up to 30% by weight and preferably from 0 to 25% by weight of zeolite, based on water-free substance, is produced.

## Revendications

1. Procédé de production de détergents et de produits de nettoyage contenant des agents tensioactifs anioniques par granulation dans un mélangeur, dans lequel on dispose, dans le mélangeur, un matériau solide, caractérisé par

(a) une production séparée d'un mélange contenant un agent tensioactifs anionique, qui est fluide et pompable jusqu'à au moins 20°C, par neutralisation partielle d'un ou plusieurs agents tensioactifs anioniques sous leur forme acide avec un milieu de neutralisation inorganique ou organique à action basique,

(b) l'addition de ce mélange contenant un agent tensioactifs anionique à un solide ou à un mélange de solides disposés dans un mélangeur et

(c) la granulation des composants en un granulé pouvant faire des remblais et fluide,

opération dans laquelle on utilise un milieu de neutralisation inorganique ou organique, et le solide disposé dans l'étape (b) est un solide à action basique, ou selon les cas le mélange de solides de l'étape (b) contient un ou plusieurs solides à action basique, et le ou les solides à action basique est ou sont présents au moins en une quantité qui garantit une neutralisation complète des agents tensioactifs anioniques sous leur forme acide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'

on produit le mélange contenant un agent tensioactif anionique dans l'étape a) par une neutralisation d'un ou plusieurs agents tensioactifs anioniques sous leur forme acide avec un milieu de neutralisation organique liquide à action basique, de préférence une amine, en particulier la diméthylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine ou des mélanges de ces corps.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'

on produit le mélange contenant un agent tensioactif dans l'étape a) par la neutralisation d'un mélange d'acides gras en C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub> naturel avec de la monoéthanolamine ou de la triéthanolamine, le rapport de mélange de l'agent tensioactif anionique sous forme acide : mono- ou selon les cas triéthanolamine étant à établir de manière qu'après neutralisation de l'agent tensioactif anionique sous sa forme acide on obtienne une phase liquide qui est encore fluide et pompable entre 5 et 20°C, de préférence entre 8 et 15°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'

on produit lors de la fabrication du mélange contenant un mélange tensioactif dans l'étape a), tout d'abord un mélange de niotensides éthoxylés et d'agents tensioactifs anioniques sous leur forme acide, opération dans laquelle de préférence on dispose les niotensides éthoxylés et on ajoute les agents tensioactifs anioniques sous leur forme acide.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'

on produit le mélange d'agents tensioactifs anioniques sous leur forme acide et des niotensides éthoxylés dans un rapport pondéral de 1:0.5 à 1:30, de préférence à 1:20.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'

on produit le mélange contenant un agent tensioactif anionique dans l'étape a) par une neutralisation partielle d'un mélange d'un ou plusieurs agents tensioactifs anioniques sous forme acide et de niotensides éthoxylés avec un milieu de neutralisation inorganique solide ou liquide à action basique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que

dans l'étape a) on produit un mélange contenant un agent tensioactif, qui contient de 60 à 95 % en poids d'agent tensioactif anionique sous forme acide et de 5 à 40 % en poids d'agent tensioactif anionique, à chaque fois par rapport à la quantité de l'agent tensioactif anionique utilisé à l'origine sous forme acide, le mélange contenant un agent tensioactif étant fluide et pompable à des températures comprises entre 5 et 20°C, de préférence entre 8 et 15°C.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'  
on utilise comme milieu de neutralisation inorganique de l'hydroxyde de sodium solide ou une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de préférence une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium.
9. Procédé selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'  
on utilise comme solide ou comme constituant du mélange solide dans l'étape b) au moins un sel inorganique alcalin du groupe des carbonates alcalins, bicarbonates alcalins et silicates alcalins avec un rapport molaire de  $M_2O$  à  $SiO_2$  de 1:1 à 1:4,0 où M représente de préférence le sodium ou le potassium.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'  
on dispose dans l'étape b) un mélange de solides inorganiques, le mélange contenant un carbonate alcalin ou un mélange de carbonates alcalins ou de silicates alcalins avec un rapport molaire de 1:1 à 1:3,5 et le cas échéant au moins un autre solide, par exemple un solide du groupe des substances adjuvantes, comme les phosphates, de préférence les tripolyphosphates de sodium, et une zéolithe, ou un sulfate, de préférence des solides qui lors de l'addition d'un mélange contenant un agent tensioactif partiellement neutralisé obtenu dans l'étape a) ne produise pas de modification chimique.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'  
on ne dispose qu'une partie, par exemple de 30 à 70 % en poids, de préférence d'environ 35 à 60 % en poids de l'ensemble des solides présents dans l'étape b) et qu'on ajoute le reste des solides après la neutralisation complète des agents tensioactifs anioniques encore présents dans l'étape b) sous la forme acide dans l'étape c), de préférence en plusieurs fois.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'  
on alimente le granulé en niotensides.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'  
on alimente le granulé avec une quantité de niotensides qui correspond à la capacité d'absorption théorique des granulés, sans porter atteinte à l'aptitude à la transformation des granulés.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'  
on produit un détergent ou un produit de nettoyage qui contient jusqu'à 30 % en poids, de préférence de 10 à 25 % d'agents tensioactifs anioniques et non ioniques, ainsi que de 50 à 80 % en poids des solides disposés ou ajoutés dans les étapes b) et c), la proportion des niotensides éthoxylés s'élevant à environ jusqu'à 20 % en poids, de préférence à 5 à 18 % en poids et en particulier à plus de 10 % en poids.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'  
on produit un détergent ou produit de nettoyage qui contient jusqu'à 30 % en poids et de préférence de 0 à 25 % en poids de zéolithe, par rapport à la substance anhydre.